



[B] (11) KUULUTUSJÄRJÄSU  
UTLÄGGNINGSSKRIFT

60041

C (45) Patentti myönnetty 10.11.1981  
Patent meddelat.  
(51) Kv.Ik.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> D 21 C 3/02

**SUOMI-FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus — Patentansökan	801628
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.05.80
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	21.05.80
(41) Tullut julkiseksi — Bilvit offentlig	
(44) Nähtäväksipanoni ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.07.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

- (71) A. Ahlström Osakeyhtiö, 29600 Noormarkku, Suomi-Finland(FI)  
(72) Nils-Erik Virkola, Helsinki, Soile Pihlajamäki, Espoo, Suomi-Finland(FI)  
(54) Menetelmä alkalisen sulfiittimassan valmistamiseksi - Förfarande för tillverkning av alkalisk sulfitmassa.

Esillä oleva keksintö koskee erinomaiset lujuusominaisuudet omaavan alkalisen sulfiittimassan valmistusta ja erityisesti menetelmää, jossa peruskeittokemikaalina käytetään natriumsulfittia, puskurikemikaalina natriumaluminaattia sekä lisäksi pieniä määriä antrakinonia tai vastaavia yhdisteitä.

Valmistettaessa massaa selluloosapitoisista raaka-aineista, pyritään kemiallisin reaktioin muuttamaan puun ligniini tai osia siitä keittonesteeseen liukenevaan muotoon. Puun ainesosien liuotus ei ole selektiivinen, vaan sellutusprosessissa tapahtuu ligniinin liukemisen lisäksi myös osittain puun hiilihydraattien purkautumista. Paperiselluloosan laatuominaisuudet riippuvat suurella määrin sen sisältämien hemiselluloosien laadusta ja määristä.

Nykyisessä tilanteessa yhteiskunnan vaatiessa yhä saasteettomampia tehtaita sulfaattimenetelmän edut on uudelleen punnittava. Menetelmän suurinta haittaa, sen epäorgaanisten ja orgaanisten sulfidiyhdisteiden aiheuttamaa epämiellyttää hajua ja myrkylisyyttä ei yrityksistä huolimatta ole pystytty poistamaan.

Vuosikymmenen ajan onkin kehitelty alkalisia sulfiittikeittomene-telmiä, joilla saavutetaan vähintään sulfaattimassan lujuusominaisuudet omaavia massoja käyttämättä sulfidia keittokemikaalina. Samalla on pyritty saannon parantamiseen. Ympäristönsuojelullis-ten ongelmien poistamisen lisäksi ihanteellisen massanvalmistus-prosessin tulisi omata tehokas ja paljon yksinkertaisempi kemi-kaalien talteerottojärjestelmä kuin nykyiset prosessit turvalli-suudesta tinkimättä.

Alkalisessa sulfiittimenetelmässä materiaali keitetään sulfidiva-paassa alkalisessa liuoksessa keittolämpötilan vaihdellessa vä- lillä 140 - 210°C ja kylmän lähtö-pH:n 10 - 13.5. Keittolämpöti-lassa pH on muutamaa yksikköä alhaisempi kuin 20°C:ssa. Alkalisen sulfiittikeiton keittotekijöistä pH:n vaikutus prosessin kulkuun ja massojen ominaisuuksiin on ratkaiseva. Esim. suomalaisessa pa-tentissa 53331 todetaan repäisylujuuden, taiivutusvastuksen ja mas-san sisäisen viskositeetin pyrkivän suurenemaan pH:ta 6 korkeam-missa kuuman pH:n arvoissa. Edelleen ko. patentin mukaan veto- ja puhkaisulujuudella on maksimi kuuma-PH:ssa 8, mutta repäisylujuus ei saavuta maksimia tutkitulla alueella (max kuuma-pH 9.5).

Puhtaan natriumsulfiittiseoksen ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) pH on noin 11.0 eikä sil-lä ole puskuroimiskykyä. On tunnettua, että lisäämällä keittoliuok-seen puskurikemikaaleiksi natriumsulfidia ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), natriumkarbonaat-tia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) tai natriumhydroksidia ( $\text{NaOH}$ ), voidaan alkalisen sul-fiittikeiton aikana tapahtuva pH:n alenemista pienentää.

Jo 1960-luvulla on patentoitu U.S. patentti 3 378 441, alkalinen sul-fiittikeittomenetelmä, jossa puskurikemikaalina on käytetty bat-riimsulfidia ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) optimiannostuksen massan ominaisuuksien suh-teen ollessa 28 %  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ja 12 %  $\text{Na}_2\text{S}$  NaOH:na uunikuivasta puusta laskettuna (Svensk Papperstidning 73(1970) 5,s. 122 - 133). Mene-telmällä voidaan valmistaa sulfiittimassan lujuusominaisuudet omaa-via massoja. Rejektimäärä on kuitenkin nelinkertainen vastaavaan sulfaattikeittoon verrattuna. Sulfidia keittokemikaalina käytet-täessä muodostuu sulfaattiprosessin tavoin ympäristöhaitallisia rikkiyhdisteitä ja jostain syystä sulfidin epämiellyttävän hajun on todettu lisääntyvä, kun systeemissä on natriumsulfiittia ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Keiton kemikaaliannostus on kaksinkertainen sulfaattiin verrattuna,

joten erittäin tehokas pesu- ja talteenottosysteemi on tarpeen.

Menetelmä alkalisen sulfiittimassan valmistamiseksi natriumhydroksidin ( $\text{NaOH}$ ) toimiessa natriumsulfiittioliemen pH-puskurina on selitetty kanadalaisessa patentissa 847,218. Näiden massojen lujuusominaisuudet ovat edellisen tavoin sulfaatin luokkaa ja lisäksi prosessi on hajuton. Menetelmän haittamuolia ovat:

- suuri kemikaalinkulutus keitossa (yli 10 %  $\text{NaOH}$  puusta sulfaattikeittoa enemmän), jota tosin antrakinonilisäyksellä voidaan pienentää
- hankala kemikaalien regenerointi
- alhainen delignifiointiaste
- alhainen saanto varsinkin havupuulla

Suomalaisessa patentihakemuksessa 771744 on esitetty ns. neutraalisulfiittimenetelmä, jossa natriumsulfiittikeittoliemessä on puskurikemikaalina natriumkarbonaatti ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Keiton kylmä-pH < 10. Kuituuntuvien massojen saamiseksi prosessi vaatii antrakinonilisäksen (Paperi ja Puu 61 (1979), s. 685 - 700). Prosesilla on todettu saavutettavan sulfaattimassan lujuusominaisuudet omaavia massoja repäisylujuutta lukuihin ottamatta. Jauhettessa repäisylujuus lisäksi heikkenee sulfaattimassaa nopeammin.

Tämän keksinnön tarkoituksesta on aikaansaada edellä esiin tulleiden prosessien tavoin natriumsulfiittia ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) peruskeitto-kemikaalina käyttävä massanvalmistusmenetelmä, jossa puskurikemikaalina käytetään natriumaluminaattia ( $\text{NaAlO}_2$ ). Kuituuntuvien massojen aikaansaamiseksi pieni antrakinoniannostus on lisäksi tarpeen.

Jo aikaisemmin on natriumaluminaattiliusta yksistään käytetty keittokemikaalina (U.S. patentti 2 601 110). Myös tämän tutkimuksen yhteydessä on suoritettu natriumaluminaattikeittoja antrakinonilisäksin ja verrattu niitä vastaaviin soodakeittoihin. Tulosten mukaan natriumaluminaattia käytäen puu delignfioituu yhtä hyvin kuin natriumhydroksidilla keitettäessä, mikä oli odotettavissakin, koska natriumaluminaattiliemi toimii pääasiassa hydroksidilähteenä.

Paitsi keittokemikaalina natriumaluminaatin käyttö on tunnettu

jäteliemen hävityksessä ja kemikaalien talteenotossa (U.S. patentti 4, 035, 228). Patentin sisältämässä Sonoco-rumpu-uunipyrolyysiprosessissa alumiinihydroksidisakka suodatetaan pesu-suotimilla pois keittoliuoksesta ja palautetaan uudelleen kiertoon talteenottimessa.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä natriumaluminaatin ( $\text{NaAlO}_2$ ) on havaittu pystyvän säilyttämään keiton pH paremmin tiettyllä tasolla kuin muiden tunnettujen puskurikemikaalien (kaavio 1). Tutkimuksessa vertailukeittona on käytetty edellä kuvattua ns. neutraalisulfiittikeittoa. Natriumaluminaattiannostukset ovat vaihdelleet välillä 2 - 8 % NaOH:na puusta laskettuna oletetun optimiannostuksen sijaitessa näiden raja-arvojen välissä.

Keiton pH:n säilyvyyden lisäksi tämä menetelmä tarjoaa seuraavia etuja muihin edellä kuvattuihin prosesseihin verrattuna:

1. Menetelmä ei aiheuta ilman saastumista haihtuvilla rikki- ym. yhdisteillä.
2. Menetelmä ei vaadi monimutkaista soodakattila - kaustistamo - talteenottosysteemiä.
3. Menetelmän massat omaavat korkeimman keiton jälkeisen viskoositeetin.
4. Menetelmän massojen lujuusominaisuudet, varsinkin repäisylujuus, ovat parhaimmat.
5. Menetelmällä saavutetaan sulfaattimassan lujuusominaisuudet omaavia massoja sulfaattia huomattavasti korkeammalla saannolla.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

#### Esimerkki 1 Neutraalisulfiittivertailukeitto

20 l pakkokiertokeittimeen, joka oli varustettu epäsuoralla lämmityksellä, asetettiin 3000 g abs. kuivaa rakoseuloilla seulotulta mäntyhaketta (*Pinus silvestris*). Keittoon valittiin seulonta-jae 2 - 6 mm. Ilmakuivaa haketta esihöyristettiin 15 min. Natrium-sulfiiliuos valmistettiin johtamalla rikkidioksidia natriumhydroksidiliuokseen, kunnes pH 11.3. Natriumkarbonaattiliuos valmistettiin liuottamalla kiinteää natriumkarbonaattia veteen. Natrium-

sulfiittiliuosta annosteltiin 20 %:a, -karbonaattia 4 %:a NaOH:na uunikuivasta puusta laskettuna sekä lisäksi antrakinonia 0.2 % ja nestettä niin paljon, että neste-puu -suhteen saatiin 4:1. Lämpötila nostettiin  $80^{\circ}\text{C}$ :sta  $170^{\circ}\text{C}$ :een 95 minuutissa ja tästä lämpötilaa ylläpidettiin 250 min.

Massan peseydyttyä yli yön se lajiteltiin, lajiteltu massa jauhettiin Valley-jauhimella ja eri jauhatuspisteistä määriteltiin paperitekniset ominaisuudet.

#### Esimerkki 2. Natriumsulfiitti-aluminaattikeitto

Käyttäen samaa laitteistoa, puuraaka-ainetta ja natriumsulfiitti-liuosta kuin esimerkissä 1, keittimeen annosteltiin 3000 g. abs. kuivaa haketta ilmakuivana, 20 % natriumsulfiittiliuosta, 4 % natriumaluminaattiliuosta NaOH:na uunikuivasta puusta laskettuna, 0.2 % antrakinonia sekä nestettä niin paljon, että saatiin neste-puu -suhteen 4:1. Nosto- ja keittoaika kuten esimerkissä 1. Natriumaluminaattiliuos valmistettiin liuottamalla kiinteää natrium-aluminaattijauhoa veteen ja määrittämällä suodatetusta kirkkaasta liuoksesta Na- ja Al-pitoisuudet AAS:llä. Käytetyn liuoksen Na/Al-suhde oli 2:9. Liuoksen tehollinen alkali määritettiin titraamalla suolahapolla potentiometriseesti pH:hon 11. Massa jatkokäsitteltiin kuten esimerkissä 1.

#### Esimerkki 3. Vertailusulfaattikeitto

Käyttäen edellisissä esimerkeissä mainittua laitetta ja sellulootsamateriaalia, lisättiin 30 %:n sulfiditeetin omaavaa nestettä niin paljon, että saatiin 4:1 neste-puu -suhde ja 21 %:n aktiivialkaliannos uunikuivasta puusta laskettuna. Nostoaika ja keittolämpötila kuten edellisissä esimerkeissä, keittoaika 70 min ja antrakinoniannos 0.25 %. Massa jatkokäsitteltiin kuten edellisissä esimerkeissä.

Koetulokset massoista on koottuna seuraavaan taulukkoon sekä kuvaavia paperiteknisistä ominaisuuksista kuvioihin 2, 3 ja 4.

Verrattaessa esimerkkien 1, 2 ja 3 tulksia toisiinsa, voidaan havaita, että keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetun massan lujuusominaisuudet ovat yhtä hyvät tai paremmat kuin samasta hakkeesta valmistetun natriumsulfiittikarbonaattimassan tai sulfaattimassan.

Taulukko: Natriumsulfitti-aluminaatti- sekä vertailusulfatti- ja sulfaattiketton massojen aminaisuuksia

keitto n:o	Kappa-Viskosit.				Jauh. aika, min	SR-luku	Tihleys Rep.ind. mm <sup>2</sup> /g	Puhk.ind.	Valon.s.	Opasi- m/kg
	Kok. CED	NaOH saanto, %	NaAlO <sub>2</sub>	AQ						
N	20	4	0.2	57.4	39.3	1275	0	13	354	13.7
					5		14	397	15.1	4.69
					15		15	500	14.9	5.97
					30		20	580	11.5	5.68
					45		41	646	9.9	7.08
					60		61	704	8.4	7.41
A	20	-	4	0.2	55.3	40.7	1478	0	11	394
					5		12	430	20.0	2.53
					15		13	506	17.3	4.03
					30		17	591	14.4	6.01
					45		31	643	11.9	6.92
					60		57	658	11.0	7.22
S	30	21	-	0.25	48.1	32.3	1125	0	14	533
					15		18	639	15.3	6.58
					30		24	677	13.3	8.05
					45		32	702	12.1	8.81
					60		44	724	11.4	9.20
Sulfidit. Akt. alk:										

6

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä alkaalisen sulfiittimassan valmistamiseksi, jossa lignoselluloosa-ainetta keitetään natriumsulfiittia sisältävässä liuoksessa, tunnettu siitä, että puskuriaineena käytetään natriumaluminaattia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että natriumaluminaattimäärä NaOH:na laskettuna on 2 - 8 % puuhakkeen kuivapainosta.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että natriumaluminaattimäärä NaOH:na laskettuna on noin 4 % puuhakkeen kuivapainosta.
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että keitto suoritetaan antrakinonin tai vastaavan lisäaineen läsnäollessa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av alkalisk sulfitmassa, där lignocellulosamaterialet kokas i en lösning innehållande natriumsulfit, kännetecknat därav, att natriumaluminat används som buffertämne.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknadt därav, att natriumaluminatmängden, räcknat som NaOH på flisens torrvikt, utgör 2 - 8 %.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, kännetecknadt därav, att natriumaluminatmängden, räcknat som NaOH på flisens torrvikt, utgör 4 %.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, kännetecknadt därav, att koket utförs i närvaro av antrakinon eller motsvarande tillsatsämne.

Viitejulkaisuja-Anfördra publikationer

Patentijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 68 115 (296-2).

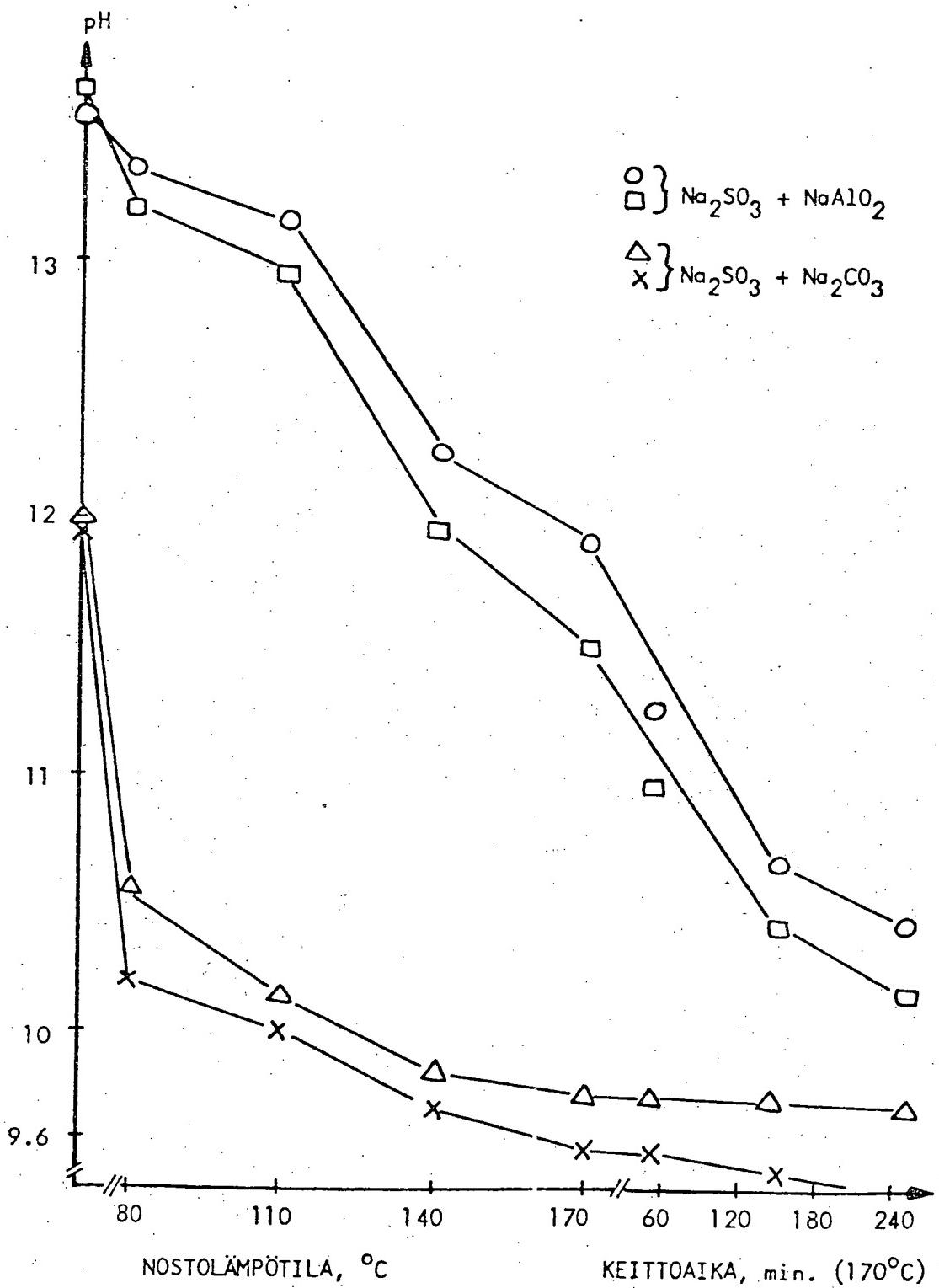


FIG. 1

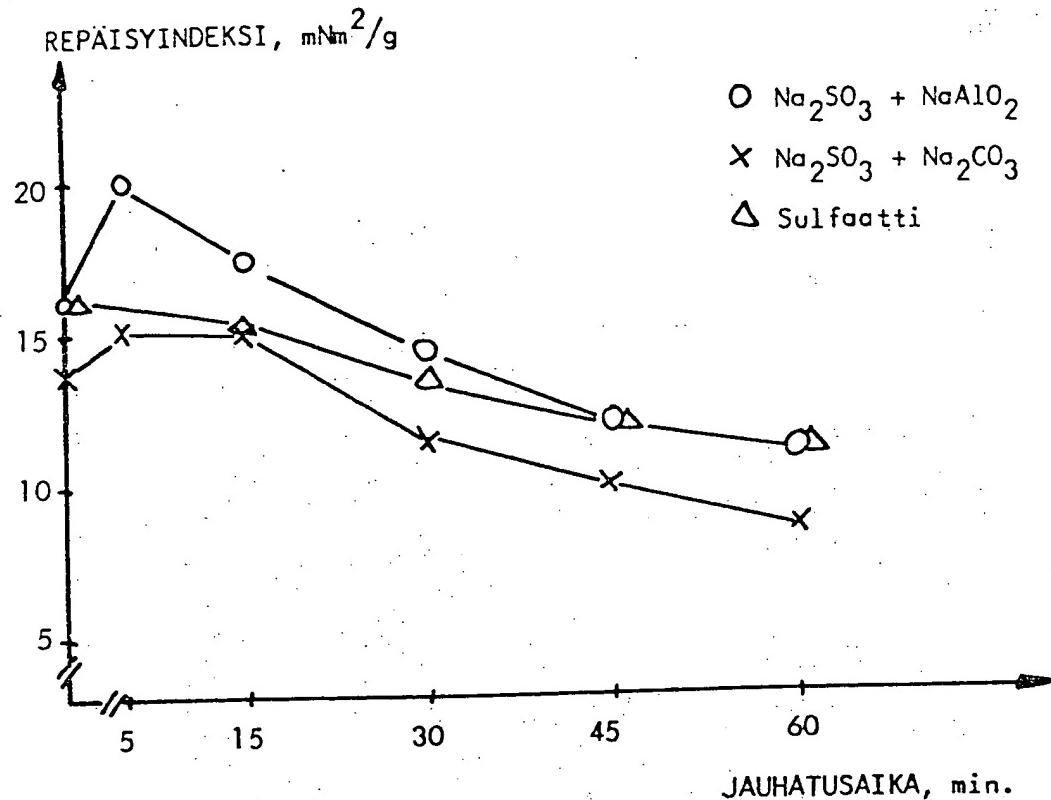


FIG. 2

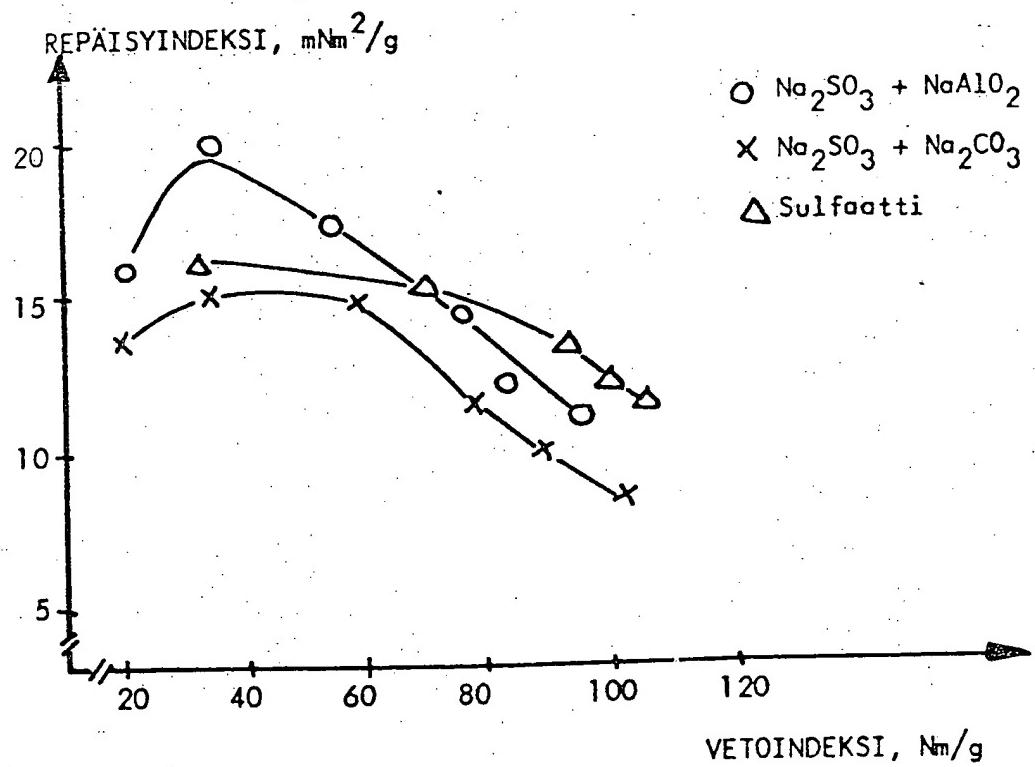


FIG. 3

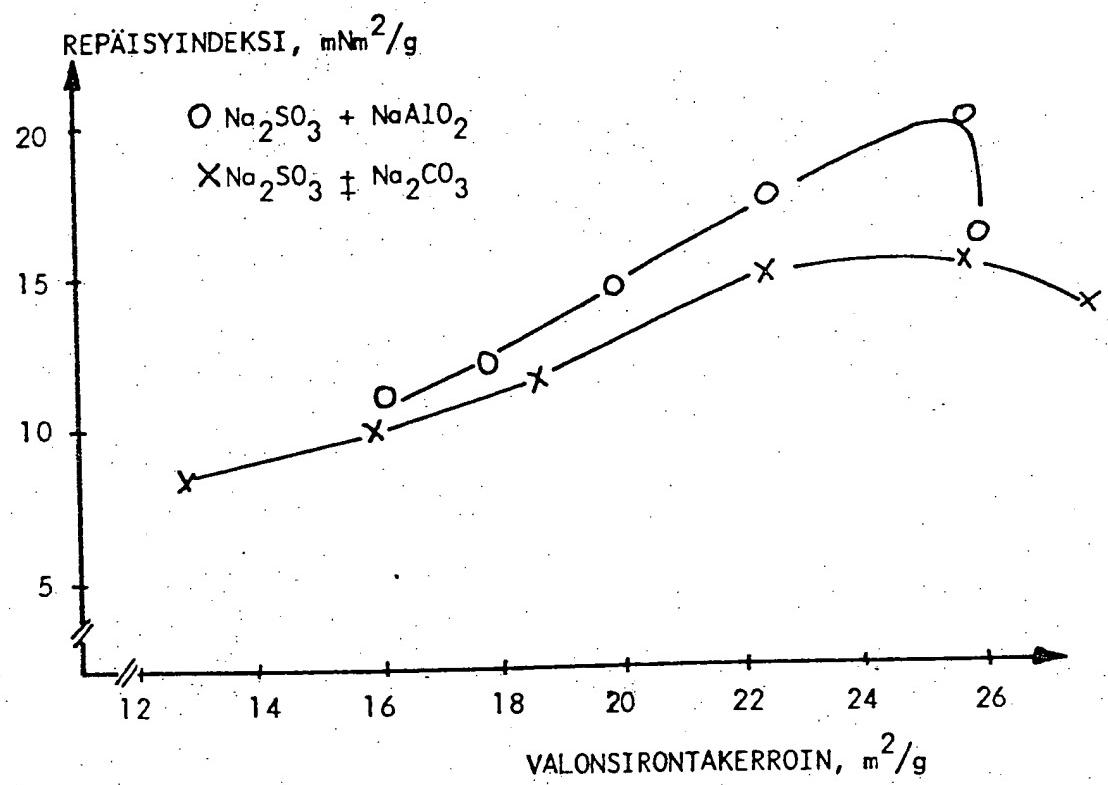


FIG. 4

AN 85:6054 PAPERCHEM2  
SN 000217805  
DN AB5606054  
TI Method of Producing Groundwood  
IN Postnikova, M. V.; Butko, Yu. G.; Khakimova, F. Kh.; Parshikov, G. D.;  
Odintsov, Yu. A.  
PI RU 1155644 19850515  
AI RU 1984-3730577 19840419  
DT Patent; (UNAVAILABLE DOCUMENT)  
FS PAPERCHEM  
LA Russian  
AB The method includes grinding logs to form a free fibrous suspension,  
separating the suspension into coarse and fine fractions, treating the  
coarse fraction with an alkaline reagent and refining it, followed by  
mixing the two fractions. Shive and pitch contents of paper produced from  
this pulp are reduced, and physical and mechanical properties of the paper  
are improved if the alkaline reagent (alkaline solution of HOOH, sodium  
sulfite, or sodium phosphate, aluminate, or silicate) is heated  
to 60-65 C and refining is conducted simultaneously with alkaline  
treatment. Defibration of the logs is carried out to 40-55 SR. From:  
Otkryt. Izobret. no. 18: 98 (1985).